

(42)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-138147

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl. C08J 3/24
A61F 13/53
A61L 15/60
C08L101/14
// A61F 13/49
B01J 20/26

(21)Application number : 2000-333171

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : SAKAMOTO SHIGERU
KITAYAMA TOSHIMASA
ADACHI YOSHIJI
TADA KENJI

(54) METHOD OF PRODUCING WATER-SWELLABLE CROSSLINKED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing a water-swellaable crosslinked polymer in a simple way and at high productivity which exhibits excellent water absorbing ability even for a liquid containing an electrolyte.

SOLUTION: This method of producing a water-swellaable crosslinked polymer comprises mixing a basic resin with 50 wt.% or more solid resin having fluidity and particles of an acidic water absorbing resin, followed by crosslinking of the basic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138147

(P2002-138147A)

(43) 公開日 平成14年5月14日(2002.5.14)

(51) Int. Cl.	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C08J 3/24	CER	C08J 3/24	CER Z 3B029
A61F 13/53		C08L101/14	4C003
A61L 15/60		B01J 20/26	D 4F070
C08L101/14		A61F 13/18	307 A 4G066
// A61F 13/49		A41B 13/02	D 4J002
審査請求 未請求 請求項の数 4 0L (全9頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-333171(P2000-333171)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年10月31日(2000.10.31)	(72) 発明者	阪本 繁 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	北山 敏匡 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
		(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水膨潤性架橋重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電解質を含む液であっても優れた吸水能力を発揮する水膨潤性架橋重合体を、簡便な方法で生産性よく得ることができる、水膨潤性架橋重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 樹脂固形分が50重量%以上の流動性を有する塩基性樹脂と、樹脂固形分が80重量%以上の酸性吸水性樹脂粒子とを混合した後、前記塩基性樹脂を架橋させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂固形分が50重量%以上の流動性を有する塩基性樹脂と、樹脂固形分が80重量%以上の酸性吸水性樹脂粒子とを混合した後、前記塩基性樹脂を架橋させる、水膨潤性架橋重合体の製造方法。

【請求項2】樹脂固形分が80重量%以上である塩基性樹脂を用いる、請求項1に記載の水膨潤性架橋重合体の製造方法。

【請求項3】塩水に対する加圧下吸水倍率の4時間値が37g/g以上である水膨潤性架橋重合体を得る、請求項1または2に記載の水膨潤性架橋重合体の製造方法。

【請求項4】衛生材料用吸水剤である水膨潤性架橋重合体を得る、請求項1から3までのいずれかに記載の水膨潤性架橋重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水膨潤性架橋重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料の構成素材として、体液を吸収させることを目的とし、いわゆる吸水性樹脂が幅広く使用されている。このような吸水性樹脂としては、これまで、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体等が知られている。しかし、これらの吸水性樹脂は、加圧下での吸収倍率が低く、紙オムツ等の各種衛生材料に実際に用いるには不十分なものであった。また、これら吸水性樹脂のほとんどその全ては酸性吸水性樹脂の酸性基をアルカリ金属化合物等で中和したものであるが、例えば紙オムツに吸収される尿は実際には電解質を含む液であるため、塩効果によって吸収能力が低下するという問題もあった。

【0003】この問題を解決することのできる技術として、WO92/20735には、2つの異なるイオンを有し、イオン交換能を有する重合体粒子の組み合わせによる電解質溶液の吸収についての技術的基本概念が開示されており、その技術の適用例が、WO98/24832、WO98/37149およびWO99/25393に開示されている。これらの技術は、例えば、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを組み合わせることで、前者の有する酸性基と後者の有する塩基性基とが中和構造となり、吸液中の塩を脱塩することで、前述の中和された吸水性樹脂よりも優れた膨潤性が発揮できるというものである。さらに、前述の中和処理された吸水性樹脂で問題となっていた電解質をも取り込み、塩効果を抑制することができ、結果として電解質溶液の吸収能力を従来に比べて飛躍的に高めることができるというものであ

る。

【0004】しかし、上記WO92/20735、WO98/24832、WO98/37149では、重合体粒子の組み合わせについての基本技術が開示されているのみであり、実使用に際しての吸収特性を考慮したものではない。また、WO99/25393には、重合体粒子中にマイクロドメインを形成させることが提案されているが、この場合は酸性吸水性樹脂に塩基性吸水性樹脂が取り込まれた状態もしくは酸性吸水性樹脂に塩基性吸水性樹脂が浸透した状態、さらには酸性吸水性樹脂が塩基性吸水性樹脂中の水分を吸うことにより酸性吸水性樹脂の網目構造が広がり、塩基性吸水性樹脂が入り込んだ状態で、架橋されてしまっているため、逆に脱塩効果の低下が起こり、電解質溶液の吸収能力について満足しうるものではなかった。

【0005】一方、従来、このような酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを組み合わせた吸水剤を得る場合、通常、一度塊状ゲル状態として得た塩基性吸水性樹脂をさらに細粒化し、必要により最適粒度に粒度調整した後、酸性吸水性樹脂と混合する工程を経て、さらに含有する水分を低減するための乾燥工程を要する。このような従来の方法によれば、非常に煩雑な複数のプロセスを必要とし、生産性が悪いばかりでなく、乾燥工程における加熱の影響により脱塩効果が低下し、ひいては吸収能力を損なうといった問題を起こすこともあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を鑑みなされたものであり、その目的は、電解質を含む液であっても優れた吸水能力を発揮する水膨潤性架橋重合体を、簡便な製造方法で生産性よく提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、樹脂固形分が高く、しかも流動性を有する塩基性樹脂を用いることにより、酸性吸水性樹脂に塩基性吸水性樹脂が取り込まれた状態で架橋されてしまうことを回避することができることを見いだした。そして、その結果、乾燥負荷の大幅な低減が可能となり、乾燥工程や酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂との混合工程など従来必要であった煩雑な工程を省略しつつ、電解質溶液を吸収する際にも優れた脱塩効果を発揮することができる水膨潤性架橋重合体を効率よく得ることができることを見だし、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明の水膨潤性架橋重合体の製造方法においては、樹脂固形分が50重量%以上の流動性を有する塩基性樹脂と、樹脂固形分が80重量%以上の酸性吸水性樹脂粒子とを混合した後、前記塩基性樹脂を架橋させる。また、前記目的を達することができる、本発明にかかる水膨潤性架橋重合体は、樹脂固形分が50重量%以上の流動性を有する塩基性樹脂と、樹脂

固形分が80重量%以上の酸性吸水性樹脂粒子とを混合した後、前記塩基性樹脂を架橋させることにより得られるものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の水膨潤性架橋重合体は、塩基性樹脂と酸性吸水性樹脂粒子とを混合した後、前記塩基性樹脂を架橋させることにより、得られるものである。本発明における酸性吸水性樹脂粒子は、樹脂固形分が80重量%以上、好ましくは90重量%以上である粒子状のものである。樹脂固形分が80重量%以上の粒子であること、言い換えれば含水率が20重量%未満であることにより、塩基性基と酸性基とが共存することによる電解質溶液に対する脱塩効果を効率よく発揮させることができるのである。酸性吸水性樹脂粒子の樹脂固形分が80重量%未満、言い換えれば含水率が20重量%を超える場合であると、塩基性樹脂が酸性吸水性樹脂粒子内に浸透してしまい、塩基性樹脂が酸性吸水性樹脂粒子に取り込まれない状態で架橋することが困難となり、脱塩効果の低下を招くこととなる。

【0010】前記酸性吸水性樹脂粒子は、水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている酸性吸水性樹脂からなり、好ましくは、水の吸水倍率が1g/g以上であるのがよく、さらに好ましくは、水の吸水倍率が10g/g以上であるのがよい。具体的には、例えば、酸性基を含み、その酸性基の50～100モル%が未中和の酸の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された酸性樹脂を挙げることができる。より好ましくはその酸性基の70～100モル%が未中和の酸の形で存在し、最も好ましくはその酸性基の90～100モル%が未中和の酸の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された酸性樹脂である。このような酸性吸水性樹脂としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸基を含有する酸性吸水性樹脂を挙げることができる。また、前記酸性吸水性樹脂は、ポリアスパラギン酸架橋体、ポリグルタミン酸架橋体のような架橋ポリペプチドやカルボキシメチルセルロース架橋体のような天然物由来の酸性吸水性樹脂であってもよい。

【0011】前記酸性吸水性樹脂粒子は、例えば、イ) 酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法、ロ) 酸基を含有する重合性単量体を重合して得られた酸基含有重合体に後架橋処理を施す方法、などの従来公知の方法により得ることができる。特に好適に採用される酸性吸水性樹脂粒子の製法は、その重合度および架橋度のコントロールの容易さから、イ) の酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法である。なお、酸基含有重合体の後架橋処理は、例えば、I) 加熱処理により架橋構造を導入する方法、II) 電子線、ガンマー線などの放射線照射

により架橋構造を導入する方法、III) ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、エチレンカーボネートなどの酸基含有重合体の官能基と反応し得る官能基を1分子中に2個以上有する化合物により重合体に架橋構造を導入する方法、などにより達成することができる。

【0012】前記酸基を含有する重合性単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸、それらの無水物などのカルボン酸基を含有する重合性単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を含有する重合性単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビニルリン酸などのリン酸基を含有する重合性単量体等を挙げることができる。これらのうち、好ましくはカルボン酸基またはスルホン酸基を含有する重合性単量体であり、特に好ましくはカルボン酸基を含有する重合性単量体であり、最も好ましくはアクリル酸である。これらの酸基を含有する単量体は単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0013】酸性吸水性樹脂粒子を得る際には、前記酸基を含有する重合性単量体と共に、必要により他の重合性単量体を使用することができる。他の重合性単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの、不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸など)のアルキルまたはアルキレンオキシドエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテンなどの脂肪族ビニル炭化水素；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、メタアクリルアミドなどの不飽和アミド類；などが挙げられる。

【0014】必要により使用される前記他の重合性単量体の使用量は、全重合性単量体および下記共重合性架橋剤の合計重量に対して通常40重量%以下、好ましくは20重量%以下とするのがよい。前記イ) の酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法により酸性吸水性樹脂粒子を得る際には、共重合性

架橋剤として、少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物(1)、または、少なくとも1個の重合性二重結合を有しかつ反応性官能基を少なくとも1個有する化合物(2)を用いるとよい。

【0015】前記化合物(1)の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン、トリ

レンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0016】前記化合物(2)の具体例としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートのような一分子中にエポキシ基と重合性二重結合を有する化合物；N-メチロール(メタ)アクリルアミドのような一分子中にヒドロキシ基と重合性二重結合を有する化合物；N, N, N-トリメチル-N-(メタ)アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-(メタ)アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、アリルアミン、ビニルピリジンのような1~4級アミノ基含有不飽和化合物；などが挙げられる。

【0017】前記共重合性架橋剤のうちで好ましいものは、ビス(メタ)アクリルアミド、ポリオールと不飽和モノカルボン酸とのジ-またはポリ-エステル、ポリアリル化合物であり、特に好ましいものは、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカンより選ばれる少なくとも1種である。前記共重合性架橋剤の使用量は、全重合性単量体および該共重合性架橋剤の合計重量に対して通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%とするのがよい。共重合性架橋剤の使用量が0.001重量%未満であると、得られた酸性吸水性樹脂は吸水時のゲル強度が小さくなることもあり、10重量%を越えると、吸水倍率が低くなることがあるため、いずれも好ましくない。

【0018】前記イ)の方法で酸基含有重合性単量体を

共重合性架橋剤の存在下に重合する際、または、前記ロ)の方法で酸基含有重合性単量体を重合する際には、さらに、澱粉やセルロース、澱粉やセルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸架橋体等の親水性高分子、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤、水溶性ないし水分散性界面活性剤などを添加してもよい。なお、これら重合性単量体に加える化合物は、米国特許4076663号、同4320040号、同4833222号、同5118719号、同5149750号、同5154713号および同5264495号や、欧州特許03729831号および同0496594号などに例示されている。

【0019】前記イ)の方法で酸基含有重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する重合方法、または、前記ロ)の方法で酸基含有重合性単量体を重合する重合方法は、例えば、バルク重合や沈澱重合を採用することも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合、逆相懸濁重合を行うことが好ましい。この際の溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、またはこれらの2種以上の混合物を使用することができる。溶媒を使用した場合の酸基含有重合性単量体の濃度には特に限定はないが、重量基準で通常10%以上、好ましくは15~80%とするのがよい。

【0020】また、前記重合温度については、通常0℃~150℃、好ましくは10~100℃の範囲とするのがよい。また、前記重合を開始させる方法としては、従来公知の方法で行えばよく、例えば、ラジカル重合触媒を用いて重合させる方法、および放射線、電子線、紫外線などを照射する方法を挙げることができる。なお、ラジカル重合触媒を用いる方法における触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物； α -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物；2, 2'-アゾビス

(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、アゾイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物を挙げることができる。また、過酸化物のような酸化性ラジカル重合触媒を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。これらラジカル重合触媒は複数種を併用して用いてもよい。また、ラジカル重合触媒の使用量も通常で良く、例えば、全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量に対して通常0.0005~5重量%、好ましくは0.0001~1重量%である。

【0021】前記酸性吸水性樹脂粒子は、上述のようにして得られた酸性吸水性樹脂を、さらに、従来公知の方法で乾燥・粉碎・分級して、得ることができる。このと

き、酸性吸水性樹脂粒子の粒子サイズは10～1000 μm とすることが好ましく、さらに好ましくは100～850 μm である。粒子サイズが10 μm 未満であると、吸水能力が低くなりやすく、一方、1000 μm を超えると、脱塩効果が顕れるのが遅くなる傾向がある。本発明における塩基性樹脂としては、樹脂固形分が50重量%以上、好ましくは80重量%以上、最も好ましくは98重量%であり、かつ流動性を有するもので、架橋により塩基性吸水性樹脂に転換しうるものであれば、特に制限はない。このような塩基性樹脂を用いることにより、塩基性樹脂が酸性吸水性樹脂粒子に取り込まれることなく架橋ができ、電解質溶液に対する脱塩効果を効率よく発揮させることができる。また、樹脂固形分が50重量%以上であると、乾燥負荷の大幅な低減が可能であるので、乾燥による脱塩効果の低下を抑制することができる。さらに、樹脂固形分が80重量%以上であると、乾燥工程を省くことができるので、脱塩効果の低下を完全に防ぐことができると同時に、プロセスを簡略化でき、生産性の点でも好適である。

【0022】前記塩基性樹脂としては、実質的に架橋前の状態では水溶性あるいは水分散性の、架橋されていない親水性の塩基性樹脂を例示することができる。具体的には、例えば、直鎖状ポリアルキレンアミン、分岐状ポリアルキレンアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリN-ビニルイミダゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピリジンアミンオキシド、ポリジアリルアミン、ポリアミドポリアミン、ポリジメチルアミノアルキルアクリレート、ポリジメチルアミノアルキルメタクリレート、ポリジメチルアミノアルキルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアルキルメタクリルアミド、ポリアミジン、ポリビニルグアニジン、ポリジアリルアミン、ポリアクリル酸ヒドラジン、アスパラギン酸-ヘキサメチレンジアミン重縮合物；ポリリシンのような塩基性ポリアミノ酸；キトサンなどの天然物由来の塩基性樹脂；およびこれらの重合体の共重合体などを挙げることができる。これらは架橋により塩基性吸水性樹脂に転換しうる必要である。該塩基性樹脂は、好ましくはアミノ基含有の塩基性樹脂であり、より好ましくはその塩基性基の90～100モル%が未中和の塩基の形で存在する、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリジアリルアミン、ポリジメチルアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミンより選ばれる少なくとも1種である。なお、前記塩基性樹脂の重量平均分子量は約1,000～10,000,000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が1,000未満であると、架橋反応が困難となりやすく、一方、10,000,000を超えると、樹脂固形分50重量%以上での取扱いが困難となる。

【0023】本発明において、水膨潤性架橋重合体は、前記塩基性樹脂と前記酸性吸水性樹脂粒子とを混合した後、前記塩基性樹脂を酸性吸水性樹脂粒子の表面もしくは表面近傍で架橋させて塩基性吸水性樹脂とすることにより、得られるものである。さらに詳しくは、前記塩基性樹脂をその官能基（例えばアミノ基）と反応し共有結合を形成しうる基を2個以上有する架橋剤で架橋し、該塩基性樹脂に架橋構造を導入することで得ることができる。本発明において、酸性吸水性樹脂粒子の表面で架橋された塩基性樹脂は、その塩基性基の50～100モル%が未中和の塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋されていることが好ましい。より好ましくはその塩基性基の70～100モル%が未中和の塩基の形で存在し、最も好ましくはその塩基性基の90～100モル%が未中和の塩基の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋されているのがよい。

【0024】前記架橋剤としては、塩基性樹脂の官能基がアミノ基である場合には例えば、エポキシ基、アルデヒド基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水物基、酸ハライド基、エステル結合部分などを1分子あたり2個以上有する、従来一般に用いられている化合物を使用できる。このような架橋剤としては、例えば、ビスエポキシ化合物；エピクロルヒドリン、ジブロムエチレンなどのジハロゲン化物；ホルマリン、グリオキサールのようなジアルデヒド化合物；（ポリ）エチレングリコール類のジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコール類のジグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールなどのジアルコールのジグリシジルエーテル類、グリセロールのポリグリシジルエーテル類；メチルアクリレート、エチルアクリレートなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル類；メチレンビスアクリルアミドなどのジ α 、 β -不飽和カルボニル化合物； α 、 ω -アルキレンジイソシアネート類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋剤の種類および量は、得られる水膨潤性架橋重合体の吸水倍率、強度などを考慮しつつ選択されるが、塩基性樹脂がアミノ基含有重合体である場合には、高分子のアミンユニットに対し0.001～20モル%の範囲が好ましい。架橋剤量が0.001モル%未満であると、得られる水膨潤性架橋重合体の吸水倍率が低くまた強度が不十分となり、一方、20モル%を超えると、吸水倍率が大きく低下することがある。

【0025】前記塩基性樹脂と前記酸性吸水性樹脂粒子とを混合する際の両者の混合比率は、その使用目的や被吸収液の種類によっても異なるが、重量比（固形分として）で塩基性樹脂：酸性吸水性樹脂粒子＝95：5～5：95の範囲が好ましく、より好ましくは90：10～10：90、最も好ましくは70：30～30：70の範囲である。前記酸性吸水性樹脂粒子、前記塩基性樹脂および該塩基性樹脂を架橋する架橋剤を混合する際の

混合順序については、特に制限はなく、例えば、1) 塩基性樹脂と酸性吸水性樹脂粒子とを混ぜておいて、そこへ塩基性樹脂を架橋する架橋剤を混合するか、2) 塩基性樹脂にそれを架橋する架橋剤を混合し、続いて酸性吸水性樹脂粒子を添加混合するか、3) 酸性吸水性樹脂粒子、塩基性樹脂および該塩基性樹脂を同時に混合するか、のいずれでもよい。

【0026】前記酸性吸水性樹脂粒子、前記塩基性樹脂および該塩基性樹脂を架橋する架橋剤の混合および塩基性樹脂の架橋反応は、例えばエクストルーダー等により連続して行ってもよいし、双腕型ニーダー等によりバッチ式で非連続的に行ってもよく、両者が混合できるのであれば特に制限されるものではない。架橋反応の際の温度・反応時間は、得られる架橋重合体が水不溶性となるまでゆるく架橋されるように適宜設定すればよく、使用される塩基性樹脂と酸性吸水性樹脂粒子の組合せにもよるが、通常は、室温～150℃の温度で数秒～数時間の範囲である。好ましくは50℃～120℃の温度下で数秒～1時間の範囲である。特に、操作を連続的に行なう場合には、容器内での滞留時間内に架橋反応を終えることが好ましく、容器をコンパクトにするためには、反応を50℃～120℃の温度下で数秒～50分の範囲で終えるような条件を選択することが好ましい。また、反応は減圧下、常圧下、加圧下のいずれの状態で行なっても良い。

【0027】このようにして架橋された架橋重合体は、乾燥負荷の小さい軽度の乾燥を経て、もしくは乾燥工程を経ることなしに、水膨潤性架橋重合体として使用することができる。本発明では、さらに、消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、有機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性繊維、フィラー、疎水性繊維、肥料等を前記塩基性樹脂と前記酸性吸水性樹脂粒子の混合時に添加し、種々の機能を付与させることもできる。本発明の製造方法により得られる水膨潤性架橋重合体は、塩基性樹脂が酸性吸水性樹脂粒子内に取り込まれることなく、該粒子の表面上で架橋されており、微細な酸性吸水性樹脂粒子の表面が部分的に塩基性吸水性樹脂に覆われ、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とが各々混ざり合わずに、脱塩効果を発揮しうる距離に存在することによって、電解質を含む液であっても優れた吸水能力を発揮することができる。

【0028】本発明の製造方法により得られる水膨潤性架橋重合体は、好ましくは、塩水に対する加圧下吸水倍率の4時間値が37g/g以上となる。塩水に対する加圧下吸水倍率の4時間値が37g/g未満であると、例えば、紙オムツ等のように使用時に体重による荷重がかかる衛生材料用途において、尿のように電解質を含む液を吸収させる場合、十分な吸収能力を発揮できないことがある。なお、塩水に対する加圧下吸水倍率の4時間値は、実施例で後述する方法によって測定されるものであ

る。本発明の製造方法は、衛生材料用吸水剤である水膨潤性架橋重合体を得るのに好適である。すなわち、本発明の製造方法により得られる水膨潤性架橋重合体は、電解質を含む液であってもすばやく吸収できるので、衛生材料用吸水剤として好適に用いられるのである。具体的には、例えば、薄型化の進む紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸収体に特に好適に用いることができ、長時間使用した場合であっても漏れを著しく低減でき、表面をサラサラの乾いた状態に保つことができる吸収性物品を提供できる。

【0029】さらに、本発明にかかる水膨潤性架橋重合体は、鮮度保持剤、肉類・魚介類のドリップ吸収剤などの食品分野；植物や土壌の保水剤、法面緑化用保水剤などの農園芸分野；塗料添加剤、結露防止剤などの建材分野；光ケーブル用止水剤、海底ケーブル用止水剤などの通信分野；印刷フィルムの表面コート剤などの情報分野；含水物凝固剤などの産業用分野；使い捨てカイロ、塩化カルシウムを主剤とした乾燥剤などの家庭用品分野；土木用シーリング剤、コンクリート混和剤などの土木分野など広範囲の分野に好適に用いることができる。また、本発明にかかる水膨潤性架橋重合体は、それ単独でアンモニアやメルカプタン等の不快な臭い物質を除去できる効果も有しているので、消臭製品の構成素材としても有効である。

【0030】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、水膨潤性架橋重合体の塩水に対する加圧下吸水倍率、酸性吸水性樹脂の含水率および純水に対する吸水倍率は以下の方法で測定した。また、以下において、単に「部」、「%」とあるのは、特にことわりがない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。

<水膨潤性架橋重合体の塩水に対する加圧下吸水倍率>
ステンレス400メッシュの金網（目の大きさ38μm）を底に融着させた内径60mmのプラスチックの支持円筒の底の網上に、水膨潤性架橋重合体0.9gを均一に散布し、その上に水膨潤性架橋重合体に対して、4.9kPaの荷重を均一に加えることができるように調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量 W_a (g)を測定した。

【0031】150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、塩水（塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとしたもの）をガラスフィルターの表

面と同レベルになるように加える。その上に直径90mmの濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。水膨潤性架橋重合体が所定時間液を吸収した後、測定装置一式を持ち上げ、その重量 W_b (g) を再測定する。 W_b より W_a を差し引いた値を水膨潤性架橋重合体の重量 (0.9 g) で除して塩水に対する加圧下の吸水倍率 (g/g) を求めた。

【0032】また、上記測定はピストンと荷重が載ったまま行い、重量測定後、測定装置一式を前記湿った濾紙上に再度のせ、次の所定時間まで塩水を荷重下で吸収させ、この操作を繰り返すことにより、塩水に対する加圧下での吸収速度を評価した。すなわち、単位時間あたりの加圧下吸水倍率が大きいほど、荷重下における吸収速度が速いことになる。

<酸性吸水性樹脂の含水率> 酸性吸水性樹脂の初期の重量 W_c (g) を予め測定しておき、180℃の熱風乾燥機中で3時間乾燥後の重量 W_d (g) を測定する。そして、 W_c より W_d を差し引いた値を W_c で除し、この値を百分率で表わして、酸性吸水性樹脂の含水率 (%) を算出した。

【0033】<酸性吸水性樹脂の純水に対する吸水倍率> 酸性吸水性樹脂0.2gを不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、100gの純水中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行なった後、袋の重量 W_e (g) を測定する。また、同様の操作を酸性吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの袋の重量 W_f (g) を測定する。そして、 W_e より W_f を差し引いた値を酸性吸水性樹脂の初期重量 (0.2 g) で除して、酸性吸水性樹脂の純水に対する吸水倍率 (g/g) を算出した。

【0034】(参考例1) アクリル酸1008.8部、共重合性架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド8.63部、および純水3960.9部を混合し、窒素ガスで60分間脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を20℃に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで、攪拌下に、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ニ塩酸塩の10重量%水溶液30.5部、過酸化水素の10重量%水溶液10.8部、L-アスコルビン酸の1重量%水溶液25.2部をそれぞれ添加したところ、5分後に重合が開始し、30分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチョッパーを通過させ、細分化された含水ゲル状架橋重合体とした。これを130℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥した。乾燥物をロールグラニューレーター(日本グラニューレーター(株)製)で粉砕し、さらに得られた粉砕物を目開き850ミクロンの金網に通過させ、この通過物を分取して、酸性吸水性樹脂を得た。なお、得られた酸性吸水性樹脂の含水率は6

%であり、純水に対する吸水倍率は14g/gであった。

【0035】(実施例1) 内容量1.2Lでジャケット付きのKRCニーダー((株)栗本鉄工所製)を用い、1分間に、樹脂固形分100%のポリエチレンイミン((株)日本触媒製、商品名「エポミンSP-200」)32.7gに架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナコールEX-810」)3.27gを添加したものと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂44gとを、回転数53rpmで攪拌しながら、KRCニーダーを通過させた。次いで、得られた通過物に、シリカ微粒子((株)トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」)0.23gをブレンドして、本発明の水膨潤性架橋重合体(1)を得た。得られた水膨潤性架橋重合体(1)の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は33.0g/gであり、4時間後は39.5g/gであった。

【0036】(実施例2) 60℃に熟した樹脂固形分100%のポリエチレンイミン((株)日本触媒製、商品名「エポミンSP-200」)1000gに対し、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナコールEX-810」)100gと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂1345gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物をドームグラン(不二パウダル(株)製)で粉砕し、この粉砕物に、シリカ微粒子((株)トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」)7.1gをブレンドして、本発明の水膨潤性架橋重合体(2)を得た。得られた水膨潤性架橋重合体(2)の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は32.0g/gであり、4時間後は40.1g/gであった。

【0037】(実施例3) 樹脂固形分100%のポリエチレンイミン((株)日本触媒製、商品名「エポミンSP-200」)1000gに純水52.6gを加えて、樹脂固形分95%のポリエチレンイミン1052.6gを得た。次いで、このポリエチレンイミンを60℃に熟しながら、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナコールEX-810」)100gと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂1337gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物をドームグラン(不二パウダル(株)製)で粉砕し、この粉砕物に、シリカ微粒子((株)トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」)7.1gをブレンドして、本発明の水膨潤性架橋重合体(3)を得た。得られた水膨潤性架橋重合体(3)の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は32.7g/gであり、4時間後は40.3g/gであった。

【0038】（実施例4）樹脂固形分100%のポリエチレンイミン（（株）日本触媒製、商品名「エポミンSP-200」）1000gに純水250gを加えて、樹脂固形分80%のポリエチレンイミン1250gを得た。次いで、このポリエチレンイミンを60℃に熱しながら、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名「デナコールEX-810」）100gと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂1320gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物をドームグラン（不二パウダル（株）製）で粉碎し、この粉碎物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥した後、シリカ微粒子（（株）トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」）7.0gをブレンドして、本発明の水膨潤性架橋重合体（4）を得た。得られた水膨潤性架橋重合体（4）の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は28.6g/gであり、4時間後は38.6g/gであった。

【0039】（実施例5）60℃に熱した樹脂固形分50%のポリエチレンイミン（（株）日本触媒製、商品名「エポミンP-1050」）1000gに対し、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名「デナコールEX-810」）50gと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂642gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物を卓上粉碎机で粉碎し、この粉碎物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥した後、シリカ微粒子（（株）トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」）3.4gをブレンドして、本発明の水膨潤性架橋重合体（5）を得た。得られた水膨潤性架橋重合体（5）の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は28.8g/gであり、4時間後は38.7g/gであった。

【0040】（実施例6）ポリアリルアミンの10%水溶液（日東紡績（株）製、商品名「PAA-10C」）1000gをロータリーエバポレーターで濃縮し、ポリアリルアミンの50%水溶液200gを得た。このポリアリルアミン50%水溶液に対し、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名「デナコールEX-810」）20gと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂165gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物を卓上粉碎机で粉碎し、この粉碎物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥して、本発明の水膨潤性架橋重合体（6）を得た。得られた水膨潤性架橋重合体（6）の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は31.6g/gであり、4*

* 時間後は37.5g/gであった。

【0041】（比較例1）60℃に熱した樹脂固形分30%のポリエチレンイミン（（株）日本触媒製、商品名「エポミンP-1000」）1000gに対し、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名「デナコールEX-810」）30gと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂403gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物を卓上粉碎机で粉碎し、この粉碎物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥した後、シリカ微粒子（（株）トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」）2.1gをブレンドして、比較水膨潤性架橋重合体（1）を得た。得られた比較水膨潤性架橋重合体（1）の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は29.8g/gであり、4時間後は35.7g/gであった。

【0042】（比較例2）樹脂固形分30%のポリエチレンイミン（（株）日本触媒製、商品名「エポミンP-1000」）1000gに対し、架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドの9.4%水溶液320g（温度80℃）と、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂403gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物を卓上粉碎机で粉碎し、この粉碎物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥した後、シリカ微粒子（（株）トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」）2.1gをブレンドして、比較水膨潤性架橋重合体（2）を得た。得られた比較水膨潤性架橋重合体（2）の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は24.2g/gであり、4時間後は29.7g/gであった。

【0043】（比較例3）ポリアリルアミンの10%水溶液（日東紡績（株）製、商品名「PAA-10C」）1000gに対し、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名「デナコールEX-810」）24gと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂186gとを加えて混合し、密閉容器中で60℃で1時間加熱した。このようにして得られた生成物を卓上粉碎机で粉碎し、この粉碎物を60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥して、比較水膨潤性架橋重合体（3）を得た。得られた比較水膨潤性架橋重合体（3）の塩水に対する加圧下吸水倍率は、測定開始から1時間後は17.1g/gであり、4時間後は19.5g/gであった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、電解質を含む液であっても優れた吸水能力を発揮する水膨潤性架橋重合体を、簡便な製造方法で生産性よく提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

B 0 1 J 20/26

(72) 発明者 足立 芳史

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 夢田 賢治

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

F ターム (参考) 3B029 BA18

4C003 AA23

4F070 AA32 AA36 AA38 AA57 AB13

AC48 AC83 AC85 AC87 AD04

AE08 AE30 BA07 GB05 GB09

4G066 AC17B AC22D AC27B AC33B

AE06B BA09 BA38 CA43

DA13 EA05 FA02 FA07 FA34

FA37 FA38

4J002 BG012 BG042 BG072 BG102

BG122 BJ001 CD013 CM011

ER006 FD143 FD146 GB00

Copyright © 2002 JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)